Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. Вып. 12 УДК 678.01/742+549.6:544.723:539.3+579.6:543.57:536.46

УПРУГОПРОЧНОСТНЫЕ, БАРЬЕРНЫЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ОГНЕСТОЙКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С МОНТМОРИЛЛОНИТОМ

© В.В.Долгов, Н.Р.Ашуров, Е.Е.Шевелева, Э.О.Хакбердиев

Институт химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан, Ташкент
E-mail: dolgov.valentin@gmail.com

Поступило в Редакцию 5 декабря 2013 г.

Исследованы упругопрочностные, сорбционные, термические и огнестойкие свойства нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности с монтмориллонитом, модифицированным четвертичной фосфониевой солью. Показано, что диффузия, сорбция и проницаемость нанокомпозитов зависят от типа монтмориллонита и его концентрации в полимере, а также от природы пенетранта и степени его термодинамического сродства с полимером. Введение до 3 мас% органомонтмориллонита позволяет увеличить термостабильность более чем на 90°, повысить кислородный индекс до 20 об% и модуль упругости на 47% относительно базового полимера за счет наноструктурной морфологии, формируемой в процессе смешения.

Наполнение полимеров различными наполнителями позволяет в какой-то мере усилить его эксплуатационные характеристики. Введение в полимеры грубодисперсных частиц неорганической природы (40–80 мас%) приводит к повышению (на 30–40%) модуля упругости, термических и огнестойких свойств, в то же время наблюдается и обратный эффект столь высокого наполнения – ухудшение реологических характеристик, что негативно сказывается на процессе переработки: приводит к увеличению массы и плотности готового изделия, потере пластичности и охрупчиванию материала.

Комплексное усиление свойств полимерного материала (без потери его характерных качеств) принципиально возможно лишь при введении в матрицу полимера наноразмерных частиц различной природы и формы, что продемонстрировано на примере полимерных нанокомпозитов на основе термопластов, наполненных слоистым алюмосиликатом – монтмориллонитом (ММТ) [1]. Впервые полимерные нанокомпозиты были получены в 1993 г. японскими исследователями на основе полиамида-6 методом полимеризационного наполнения [2–4]. В этом же году появилось сообщение [5] о получении нанокомпозитов через расплав полимера путем расслоения монтмориллонита со структурой, подобной сандвичу, в матрице полимера до индивидуальных слоев (эксфолиация). Соответственно ключевой задачей при создании нанокомпозитов остается достижение максимальной степени эксфолиации и равномерного распределения плоских наночастиц (периметр которых составляет 200–400 нм, толщина 1 нм) в матрице полимера. Полученные результаты легли в основу развития аналогичных исследований практически для всех крупнотоннажных полимеров различной природы и химического строения [6–14].

При формировании нанокомпозитов на основе неполярных полимеров, например полиолефинов, возникают определенные трудности, связанные с термодинамикой совместимости полимера и минерала и со структурными особенностями последнего (малое межслоевое расстояние). Введение так называемого компатибилизатора (совместителя), который представляет собой иной полимер или полиолефин с полярными функциональными группами [15–18], и модификация гидрофильного наполнителя аммонийными солями [19] (типа R_4N^+, где хотя бы один из R – длинноцепный алифатический радикал) позволяют в определенной степени добиться желаемых результатов [20–24]. Движущей силой расслоения частиц ММТ до индивидуальных слоев помимо сдвигового поля при смешении компонентов является наличие специфических взаимодействий макромолекул полимера как с гидрофильными слоями алюмосиликата, так и с молекулами модификатора. При этом чем выше энергия взаимодействия, тем меньше термодинамических препятствий для формирования наноструктур [25–29].

Таким образом, получение полимерных материалов с высокими механическими [30, 31], термическими [20] и огнестойкими [32, 33] характеристиками возможно путем наполнения их малым количеством (1–10 мас%) наночастиц слоистого алюмосиликата.

Известно, что полиэтилен обладает низкой деформационной теплостойкостью и подвержен окислительному термостарению. Быстрое воспламенение полимера и его интенсивное горение приводит к риску возникновения пожара. Наполнение полиэтилена монтмориллонитом с последующим формированием наноструктур различного типа позволяет в значительной мере повысить тепло- и термостойкость, а также замедлить горение материала. Нанокомпозиты в силу улучшенных характеристик могут найти применение в качестве технических, в том числе конструкционного назначения, электротехнических материалов, изделий народного потребления, например в качестве труб горячего водоснабжения (взамен полипропилена), деталей автомобилей, строительных материалов.

Целью настоящей работы является исследование особенностей формирования и взаимосвязи структурных параметров с упругопрочностными, термическими, барьерными и огнестойкими свойствами нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности с органофильным монтмориллонитом.

Экспериментальная часть

В работе использовали линейный полиэтилен низкой плотности (ПЭ), $\rho = 0.920$ г·см$^{-3}$, марки F-0220 (Шуртанский газохимический комплекс Республики Узбекистан); натриевый монтмориллонит (Na-ММТ), $d_{001} = 1.248$ нм, емкость катионного обмена 90 мг-экв/100 г (Zhangjiakou Qinghe Chemical Factory, Китай); компатибилизатор – малеинизированный полиэтилен (ПЭМА) на основе вышеуказанного полиэтилена с 45 мас% привитого малеинового ангидрида (лабораторный продукт) [34]; монтмориллонит, модифицированный P,P',P''-трифенил-P'''-октадецилфосфоний бромидом $[(C_{18}H_{37})(C_6H_5)_3P]^+Br^-$ (Р-ММТ). Концентрация модификатора в Р-ММТ составляла 29.7 мас% (лабораторный продукт) [35].

Смешение компонентов проводили на двухшнековом экструдере HAAKE Reomex OS, PTW16 ($L/D = 40$, $D = 16$ мм) при 60 об·мин$^{-1}$ в температурном интервале 185–210°C. Полимерные композиты были получены на основе двух матриц – полиэтилена и полимер-полимерной смеси ПЭ/ПЭМА (в соотношении 80/20 мас%). Содержание ММТ во всех композициях составляло 3 мас%.

Рентгеноструктурный анализ полимерных композитов проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/max 2400 с CuK_α-излучением ($\lambda = 1.54056$ Å), скорость записи 2 град·мин$^{-1}$. Морфологию композитов исследовали на трансмиссионном электронном микроскопе Hitachi H-800 с ускоряющим напряжением 100 кВ. Испытания на разрушение при растяжении проводили на разрывной машине Instron 3365 со скоростью деформации 50 мм·мин$^{-1}$ (ASTM D638). Сорбционные испытания проводили в трех пенетрантах: бензоле (C_6H_6), дихлорметане (CH_2Cl_2) и пентане (C_5H_{12}), по результатам испытаний рассчитывали коэффициенты диффузии, сорбции и проницаемости (ГОСТ 12020). Огнестойкость образцов оценивали методом кислородного индекса (ASTM D2863) и по параметру скорости распространения пламени (UL 94HB, ASTM D635). Образцы для соответствующих испытаний в форме лопаток (толщиной 2 мм), дисков (диаметром 10 мм, толщиной 4 мм) и брусков (125×10×0.4 мм) были отлиты из гранул на инжекционной машине HAAKE MiniJet II при температуре 200°C и давлении 5 атм.

Термостабильность образцов определяли методом термогравиметрии на приборе Perkin Elmer, Pyris TGA в интервале температур 50–700°C (скорость нагрева 10 град·мин$^{-1}$) в атмосферах азота и воздуха. Измерение температуры и теплоты плавления (или кристаллизации) образцов проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Perkin Elmer, DSC 7 в интервале температур 25–150°C (скорость нагрева 20 град·мин$^{-1}$) в режиме нагрев–охлаждение–нагрев в атмосфере воздуха.

Коксовое число определяли путем пиролиза образцов в муфельной печи в течение 2 мин при температуре 850°C. Показатель текучести расплава (ПТР) полимеров и композитов на их основе определяли при температуре 190°C при нагрузках 2.16 и 5.0 кг (ASTM D1238).

Обсуждение результатов

Известно [12], что морфология композита полимер/монтмориллонит неоднородна и представляет собой смесь четырех типов структур, формируемых в полимерной матрице (структура, не затронутая интеркаляцией, интеркалированная, интеркалированно-флокулированная и эксфолиированная), преобладание одной из которых в конечном счете определяет его свойства. Как было отмечено, дви-

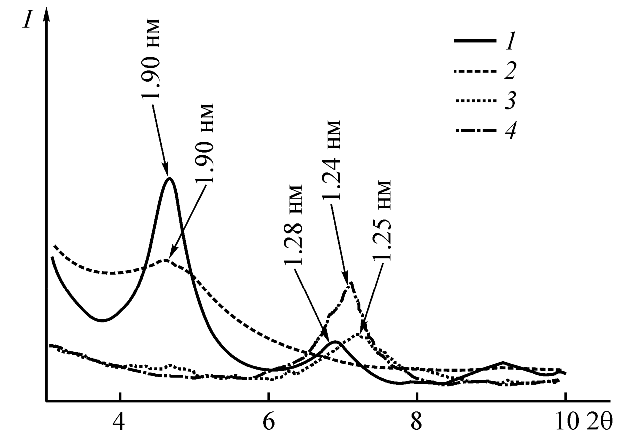


Рис. 1. Рентгенограммы композитов, снятых на «отражение».
I – интенсивность, 2θ – угол Брэгга (град).
1 – ПЭ/Р-ММТ, *2* – ПЭ/ПЭМА/Р-ММТ, *3* – ПЭ/Na-ММТ, *4* – ПЭ/ПЭМА/Na-ММТ.

жущей силой формирования преимущественно интеркалированной и эксфолиированной наноструктур являются определенные условия – химическая природа модификатора и его концентрация в ММТ, химическая природа компатибилизатора и степень его функциональности, концентрация наполнителя и совместителя в полимерной матрице, а также условия (скорость сдвига и время) смешения.

На рис. 1 приведены рентгенограммы композитов и нанокомпозитов с 3 мас% ММТ двух типов с различной полярностью. Видно, что как в отсутствие, так и в присутствии компатибилизатора интеркаляции Na-ММТ не происходит, о чем свидетельствует стационарный рефлекс 001 при угле дифракции 2θ = 7.12° (*d* = 1.24 нм), положение которого идентично положению рефлекса не смешанного с полимером Na-ММТ.

Гало с максимумом слабой интенсивности (с меньшей площадью под кривой) при 4.64° (*d* = 1.90 нм) свидетельствует о значительной эксфолиации, в то время как имеется и интеркалированная доля Р-ММТ в нанокомпозите состава ПЭ/ПЭМА/Р-ММТ. Положение данного максимума сравнимо с положением максимума для микрокомпозита состава ПЭ/Р-ММТ. Максимумы двух указанных составов смещены в область меньших углов рассеяния 2θ относительно рефлекса не смешанного с полимером Р-ММТ (5.20°, *d* = 1.69 нм).

Данные рентгеноструктурного анализа достаточно хорошо согласуются с результатами, полученными с помощью трансмиссионной электронной микроскопии.

На рис. 2 представлены микрофотографии морфологии композиций с двумя типами монтмориллонита в присутствии компатибилизатора – ПЭМА.

На микрофотографиях (рис. 2, *а*) видны как интеркалированные, так и эксфолиированные частицы Р-ММТ толщиной менее 5 нм в продольном направлении. На рис. 2, *б* имеются крупные агрегаты частиц Na-ММТ, состоящие из частиц размером от 0.1 до 1.0 мкм в поперечном направлении.

Важным аспектом при создании нанокомпозитов является усиление упругопрочностных свойств полимера, которые в свою очередь определяются

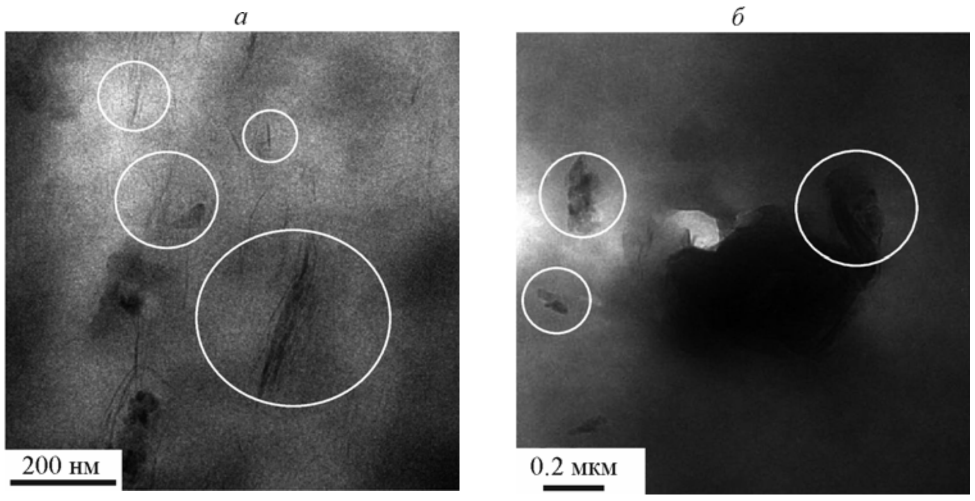


Рис. 2. Микрофотографии морфологии композитов на основе ПЭ/ПЭМА с Р-ММТ (*а*) или Na-ММТ (*б*).

Таблица 1

Упругопрочностные характеристики полиэтилена и композитов на его основе

№ образца	Состав	$\sigma_{\text{раст}}$	$\sigma_{\text{тек}}$	$\sigma_{\text{разр}}$	ε, %	*E*, МПа
		МПа				
1	ПЭ	16.1±1.3	13.7±1.2	14.1±2.5	743±73	95±11
2	ПЭ/Р-ММТ	15.7±1.7	14.4±1.5	11.5±1.8	717±42	109±7
3	ПЭ/Na-ММТ	16.5±1.8	13.2±1.4	13.9±1.5	747±46	100±5
4	ПЭ/ПЭМА	16.8±1.3	16.8±1.3	7.9±1.1	105±21	116±5
5	ПЭ/ПЭМА/Р-ММТ	18.3±1.3	18.3±1.3	11.9±1.8	92±10	140±3
6	ПЭ/ПЭМА/Na-ММТ	18.0±1.9	18.0±1.9	10.5±1.8	103±16	117±5

морфологией нанокомпозита, степенью кристалличности и ориентацией ламелей полиэтилена, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением матричного полимера, физическими и химическими взаимодействиями полимера с наночастицами наполнителя [15, 30, 32, 36, 37].

В табл. 1 приведены упругопрочностные показатели композитов: прочность при растяжении $\sigma_{\text{раст}}$, при пределе текучести $\sigma_{\text{тек}}$ и при разрушении $\sigma_{\text{разр}}$, относительное удлинение при разрушении ε и модуль Юнга *E*.

Из данных табл. 1 видно, что для состава ПЭ/ПЭМА $\sigma_{\text{разр}}$ снижается в 1.8 раза относительно исходного полиэтилена, при этом происходит незначительное увеличение *E* (на 22%) и снижение ε в 21 раз. Однако показатель разрушающего напряжения полимер-полимерной смеси не уступает показателю для полиэтилена.

Прочностные свойства образцов № 2 и 3 с Na-ММТ и Р-ММТ не столь существенно отличаются от свойств базового полимера, в то время как модуль упругости их возрастает на 5 и 15% соответственно.

Присутствие компатибилизатора в матрице неполярного полимера способствует адгезионным взаимодействиям между несовместимыми дисперсной и дисперсионной фазами. Например, по сравнению со смесью ПЭ/ПЭМА $\sigma_{\text{разр}}$ композиции № 6 увеличивается на 33%.

Относительно лучшими показателями характеризуется нанокомпозит № 5 с Р-ММТ, разрушающее напряжение которого увеличивается в 1.5 раза по сравнению с составом ПЭ/ПЭМА и не уступает по показателю прочности ненаполненному полиэтилену. Вместе с тем *E* увеличивается на 21% относительно ненаполненного состава ПЭ/ПЭМА или на 47% относительно ненаполненного полиэтилена и является максимальным значением среди всех составов. Значение ε данного состава относительно ε полимер-полимерной смеси ПЭ/ПЭМА практически не изменяется, но снижается в 8 раз относительно ненаполненного полиэтилена, что свидетельствует о потере нанокомпозитом эластичности.

Относительно исходного полимера нанокомпозиты характеризуются значительно низкой проницаемостью по отношению к газам, таким как CO_2, N_2, O_2 [38–40]. Однако конденсированное состояние пенетранта (сорбата) и его химическая природа несколько иным образом влияют на сорбционные свойства нанокомпозитов.

На рис. 3 представлены изотермы физической сорбции пентана (C_5H_{12}), дихлорметана (CH_2Cl_2) и бензола (C_6H_6) полиэтиленом и композитами на его основе. Изменения параметров сорбции могут быть вызваны частичной потерей кристалличности полимером, концентрацией алюмосиликата и его химической природой, степенью эксфолиации и ориентацией слоев в матрице полимера, химической природой модификатора и пенетранта, а также специфическими взаимодействиями типа пенетрант–алюмосиликат, пенетрант–органомодификатор.

Тенденция изменения параметров диффузии *D*, сорбции *S* и проницаемости *P* образцов в зависи-

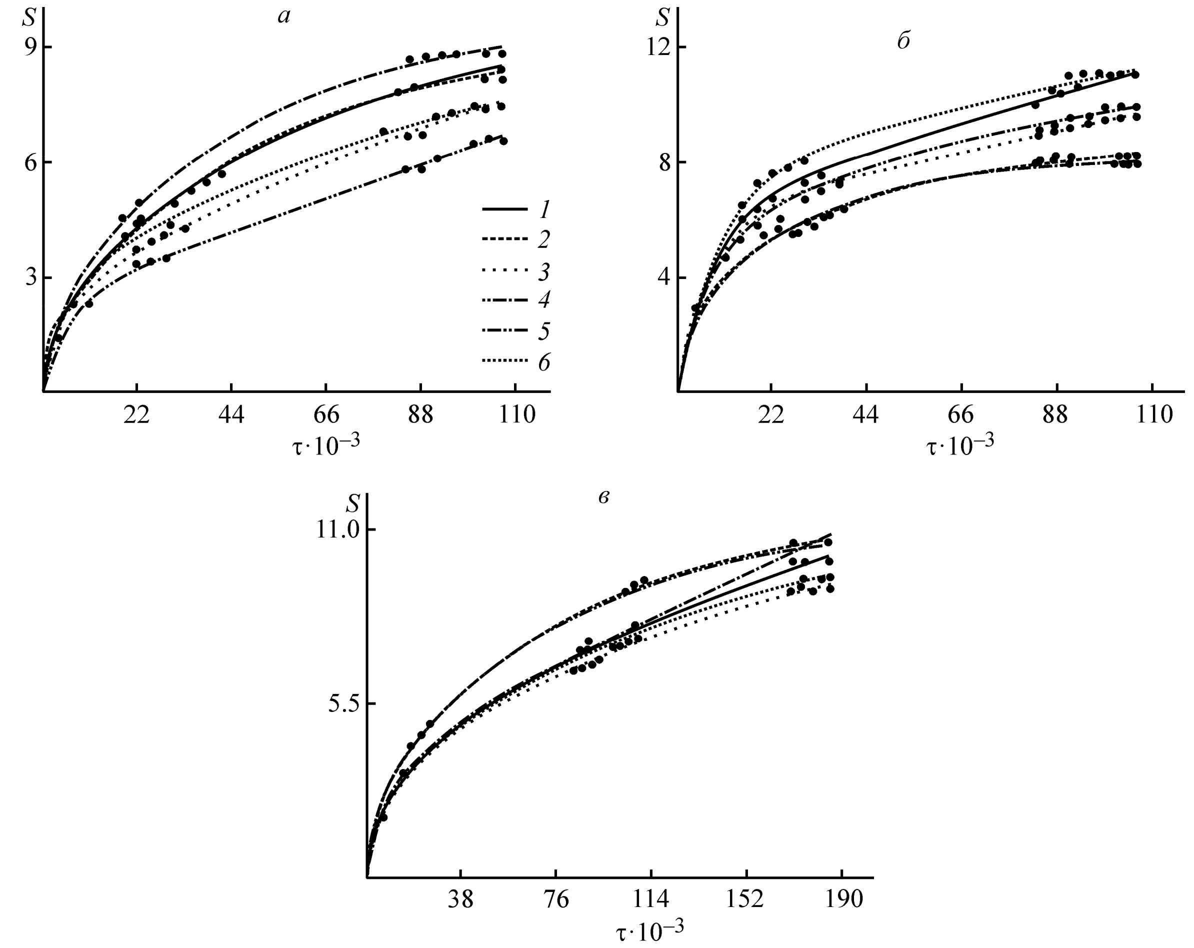


Рис. 3. Изотермы сорбции S (%) композитов для трех пенетрантов: CH_2Cl_2 (*а*), C_5H_{12} (*б*), C_6H_6 (*в*).
τ – время (с).
1 – ПЭ, *2* – ПЭ/ПЭМА, *3* – ПЭ/Na-ММТ, *4* – ПЭ/Р-ММТ, *5* – ПЭ/ПЭМА/Na-ММТ, *6* – ПЭ/ПЭМА/Р-ММТ.

мости от типа пенетранта, типа ММТ и полярности полимеров отражена в табл. 2. Рассмотрим три взаимосвязанных физических явления.

Диффузия. В полимерах диффузия газа или жидкости происходит по причине теплового движения сегментов макромолекул диффузионной среды. При этом происходит перенос вещества из области высокой концентрации в область низкой и переход системы из неравновесной в равновесную. Диффузия вещества протекает за счет свободного объема (межмолекулярные промежутки различной формы и размеров) в полимере, т.е. с периодическим перемещением диффундирующих молекул из одного положения равновесия в другое или из одного объема в другой [41].

Для исходного полимера и полимер-полимерной смеси (образцы № 1 и 4) зависимость *D* от типа пенетранта (алифатический, галоидалифатический и ароматический) изменяется в ряду CH_2Cl_2 > C_5H_{12} > C_6H_6. По сравнению с исходным полиэтиленом наличие фосфониевого модификатора в Р-ММТ способствует некоторому увеличению *D*, особенно по отношению к CH_2Cl_2 (образец № 2). В случае состава с Na-ММТ коэффициент *D* несколько снижается для C_5H_{12} и увеличивается для CH_2Cl_2 и C_6H_6 по сравнению с микрокомпозитом № 2.

В сравнении с составом ПЭ/ПЭМА существенных изменений *D* для нанокомпозита № 5 не происходит. Как и ожидалось, для микрокомпозита № 6 с Na-ММТ значение параметра диффузии для C_5H_{12} и CH_2Cl_2 несколько меньше значения *D* для C_6H_6.

Сорбция. Как видно из данных табл. 2, коэффициент сорбции пенетрантов для полиэтилена уменьшается в ряду CH_2Cl_2 > C_6H_6 > C_5H_{12}. Если по сравнению с полиэтиленом в случае Р-ММТ сорбция по C_6H_6 максимальна, то в случае композита с Na-ММТ, наоборот, минимальна, как и в отноше-

Таблица 2

Коэффициенты диффузии, сорбции и проницаемости для полимера и полимерных композитов

№ образца	Состав	$D\cdot10^{-7}$, см^2·с$^{-1}$			$S\cdot10^{-2}$, г·см$^{-3}$			$P\cdot10^{-8}$, см^2·г$^{-1}$·с$^{-1}$·см$^{-3}$		
		C_5H_{12}	CH_2Cl_2	C_6H_6	C_5H_{12}	CH_2Cl_2	C_6H_6	C_5H_{12}	CH_2Cl_2	C_6H_6
1	ПЭ	3.73	5.96	1.99	7.40	9.83	8.95	2.76	5.86	1.79
2	ПЭ/Р-ММТ	4.32	7.32	1.95	7.97	7.16	9.34	3.44	5.24	1.82
3	ПЭ/Na-ММТ	3.39	7.66	2.17	6.61	8.82	8.27	2.25	6.75	1.79
4	ПЭ/ПЭМА	3.96	7.32	2.49	7.32	7.39	9.69	2.89	5.41	2.41
5	ПЭ/ПЭМА/Р-ММТ	4.28	6.95	2.11	7.45	10.29	8.69	2.89	7.15	1.84
6	ПЭ/ПЭМА/Na-ММТ	3.28	6.67	2.61	5.89	9.39	9.59	1.93	6.26	2.50

нии остальных сорбатов. В случае полимерной смеси сорбция по C_6H_6 максимальна. Однако для композиции № 5 сорбция по CH_2Cl_2 является максимальной, в случае композиции № 6 сорбция минимальна по отношению к C_5H_{12}.

Логично, что с увеличением доли алюмосиликата в композите сорбция гидрофильных пенетрантов будет уменьшаться в случае гидрофобного или органофильного наполнителя (Р-ММТ) или увеличиваться в случае гидрофильного наполнителя (Na-ММТ). Отметим, что содержание Na-ММТ составляет 3 мас%, в то время как базового алюмосиликата в Р-ММТ – только около 2 мас% (так как остальная часть массы приходится на модификатор).

Проницаемость. Увеличение проницаемости для полиэтилена наблюдается в ряду пенетрантов $CH_2Cl_2 > C_5H_{12} > C_6H_6$. Такая тенденция сохраняется как для микрокомпозитов № 2 и 3 на основе полиэтилена, так и для нанокомпозита № 5 на основе полимер-полимерной смеси. Однако существенной разницы в значениях P для композитов и ненаполненного полимера не наблюдается.

Возможно, вследствие малого уровня наполнения зависимость сорбционных свойств от структуры нанокомпозита в условиях испытаний жидкость–твердое тело выражена слабо. Однако полученные результаты позволяют заключить, что сорбция, диффузия и проницаемость жирных пенетрантов снижаются в присутствии некоторой доли полярного агента (компатибилизатора или наполнителя) в композите на основе полиэтилена; с увеличением доли ММТ в полимере сорбционные процессы затормаживаются вследствие барьерного эффекта. Вследствие незначительных изменений линейных размеров образца и согласно сорбционным данным использованные пенетранты вызывают ограниченное набухание как полимера, так и композитов на его основе.

Известно, что на процессы кристаллизации и рекристаллизации полимера оказывают влияние природа, размер, форма и концентрация частиц наполнителя. На рис. 4, *а* представлены эндотермы плавления ПЭ и ПЭМА. Максимумы плавления для указанных полимеров приходятся на 117.6 и 106.3°C соответственно. Дополнительная аморфизация ПЭМА, вероятно, обусловлена стерическим фактором: наличие в ПЭМА групп малеинового ангидрида не позволяет цепям укладываться в кристаллическую решетку, подобную решетке полиэтилена, что приводит к «разрыхлению» надмолекулярной структуры и как следствие к снижению температуры плавления. Подтверждением этому является уменьшение степени кристалличности ($\Delta\chi$ПЭ – $\Delta\chi$ПЭМА = 12.1%) и смещение эндотермического пика плавления ПЭМА в область меньших температур ($T_{пл}$ПЭ – $T_{пл}$ПЭМА = 11.3°C).

Кривая плавления полимер-полимерной смеси характеризуется двумя слабовыраженными максимумами (рис. 4, *а*), проявляющимися в области чуть более высоких температур (рис. 4, табл. 3). Несмотря на сравнительно одинаковую с ПЭ степень

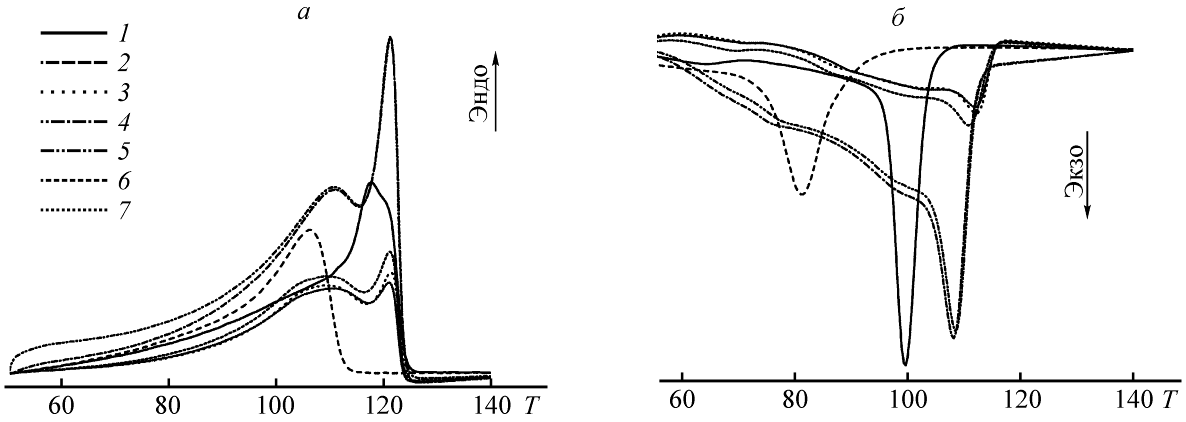


Рис. 4. Кривые ДСК плавления (*а*) и кристаллизации (*б*) полимеров и полимерных композитов.
T – температура (°С).
1 – ПЭ, *2* – ПЭМА, *3* – ПЭ/ПЭМА, *4* – ПЭ/Na-ММТ, *5* – ПЭ/Р-ММТ, *6* – ПЭ/ПЭМА/Na-ММТ, *7* – ПЭ/ПЭМА/Р-ММТ.

кристалличности, в составе ПЭ/ПЭМА кристаллов совершенной формы, по-видимому, значительно меньше.

В положениях эндотермических пиков между составами на основе полиэтилена с 3 мас% Na-ММТ или Р-ММТ существенной разницы нет, однако образец № 4 характеризуется относительно высокими значениями $\Delta H_{пл}$ (122.90 Дж·г$^{-1}$) и χ (43.2%) по сравнению с ненаполненным полимером и образцом № 6 (рис. 4, табл. 3).

На кривых ДСК микрокомпозитов № 4 и 6 выделяются два максимума (отметим, что в этом случае в связи с перекристаллизацией первый этап нагрева сопровождается образованием единичного максимума, второй – образованием дублета). Максимум в области 105–115°С, вероятно, обусловлен плавлением менее совершенных кристаллитов, как в случае, например, полимер-полимерной смеси. Второй максимум в области 115–125°С связан с плавлением кристаллитов полиэтилена более идеальной формы и структуры [42]. При этом частицы ММТ могут играть роль зародышей кристаллизации и, не влияя на общую степень кристалличности композита, быть причастными к образованию структуры кристаллов полиэтилена совершенного типа.

Из данных табл. 3 видно, что присутствие любого типа ММТ в матрице ПЭ/ПЭМА (образцы № 5 и 7) практически не сказывается на температуре

Таблица 3

Температура и теплота плавления (кристаллизации), степень кристалличности полимеров и композитов на их основе

№ образца	Состав	$T_{пл}$, °С		$\Delta H_{пл}$, Дж·г$^{-1}$	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, Дж·г$^{-1}$	χ, %
		T_1	T_2				
1	ПЭ	117.6	–	110.12	99.4	–78.29	37.6
2	ПЭМА	106.3	–	74.75	81.2	–47.50	25.5
3	ПЭ/ПЭМА	121.3	106.9	92.85	111.9	–88.46	31.7
4	ПЭ/Р-ММТ	121.1	109.0	122.90	108.3	–131.27	43.2
5	ПЭ/ПЭМА/Р-ММТ	120.9	105.6	81.02	111.9	–73.63	28.5
6	ПЭ/Na-ММТ	121.0	109.0	105.18	107.9	–125.37	37.0
7	ПЭ/ПЭМА/Na-ММТ	120.9	105.6	91.87	110.5	–81.52	32.3

Таблица 4

Показатель текучести расплава, коксовое число, а также термические и огнестойкие характеристики полимеров и композитов на их основе

№ образца	Состав	Температура потери массы, °C						Коксовое число, %	ν, мм·мин$^{-1}$	КИ, об%	ПТР, г/10 мин	
		воздух			азот							
		5%	10%	50%	5%	10%	50%				2.16 кг	5.00 кг
1	ПЭ	317	341	391	446	458	480	0.14	23.8	18.0	2.00	–
2	ПЭМА	291	352	438	391	444	476	0.14	–	–	–	–
3	ПЭ/ПЭМА	291	332	410	–	–	–	0.14	35.6	18.5	0.10	0.50
4	ПЭ/Р-ММТ	320	347	415	446	458	483	6.79	24.6	18.5	1.90	5.40
5	ПЭ/ПЭМА/Р-ММТ	305	382	437	448	460	485	4.24	23.6	20.0	0.10	0.57
6	ПЭ/Na-ММТ	307	338	397	452	462	484	1.69	26.5	18.0	2.10	5.60
7	ПЭ/ПЭМА/Na-ММТ	297	339	414	445	456	481	1.64	35.4	18.0	0.50	1.85

плавления и кристаллизации. Однако величина χ образца № 5 снижается на 3.2% относительно χ образца № 1 или 7. Вполне вероятно, что на эксфолиированных частицах алюмосиликата вследствие образования новых поверхностей и специфических взаимодействий между активными центрами алюмосиликата и малеиновым ангидридом в ПЭМА кристаллизация в полной мере затруднена. В табл. 3 приведены значения температуры и теплоты плавления, а также температуры и теплоты кристаллизации полимеров и композитов на их основе по данным ДСК.

Безусловно, стойкость нанокомпозитов к термоокислительному старению определяется не только структурой полимера, но и типом структур, формируемых ММТ в полимере. Так, незначительная разница в потерях массы по сравнению с ненаполненным полимером наблюдается для микрокомпозита состава ПЭ/Р-ММТ (со слабоинтеркалированной структурой) и составляет $\Delta T_{5\%} = 3$ и $\Delta T_{10\%} = 6$°C (табл. 4). Бóльшая разница в потерях массы наблюдается для нанокомпозита ПЭ/ПЭМА/Р-ММТ и полимер-полимерной смеси или полиэтилени. Уже при 10%-ной потере массы ΔT составляет 50°C относительно ПЭ/ПЭМА или 41°C относительно полиэтилена.

Участок *I* на рис. 5, *а*, *б* (атмосфера – воздух) на кривых ТГ нанокомпозита с Р-ММТ и микрокомпозита с Na-ММТ показывает продолжительность термоокислительной деструкции в области температур 250–450°C в сравнении с ненаполненными полимерами. Физический механизм действия наночастиц ММТ плоской формы сводится к препятствию диффузии кислорода (рис. 5, участок *I*) в расплав полимера, дефицит которого в свою очередь приводит к изменению направления и замедлению деструктивных процессов.

Замедление диффузии кислорода и протекание реакций обрыва цепи зависит как от концентрации алюмосиликата, так и от степени эксфолиации его в полимере. Активная потеря массы по сравнению с потерей массы базового полимера для нанокомпозита с Р-ММТ происходит при 422.8°C (ΔT = = 91.3°C), для микрокомпозита с Na-ММТ – при 396.5°C (ΔT = 65°C). Согласно данным работы [43] на ранней стадии термоокислительной деструкции происходит сорбция расплавом полимера кислорода из воздушной среды и дислокация его на активных центрах алюмосиликата. Такие центры в свою очередь инициируют реакции диспропорционирования (разрыв С–Н-связи и образование С-макрорадикала). Образующиеся макрорадикалы взаимодействуют с кислородом и(или) рекомбинируют. В итоге протекание конкурирующих реакций диспропорционирования и рекомбинации в присутствии алюмосиликата приводит к структурированию полимера (как основы для формирования кокса) в условиях уже высокотемпературного пиролиза.

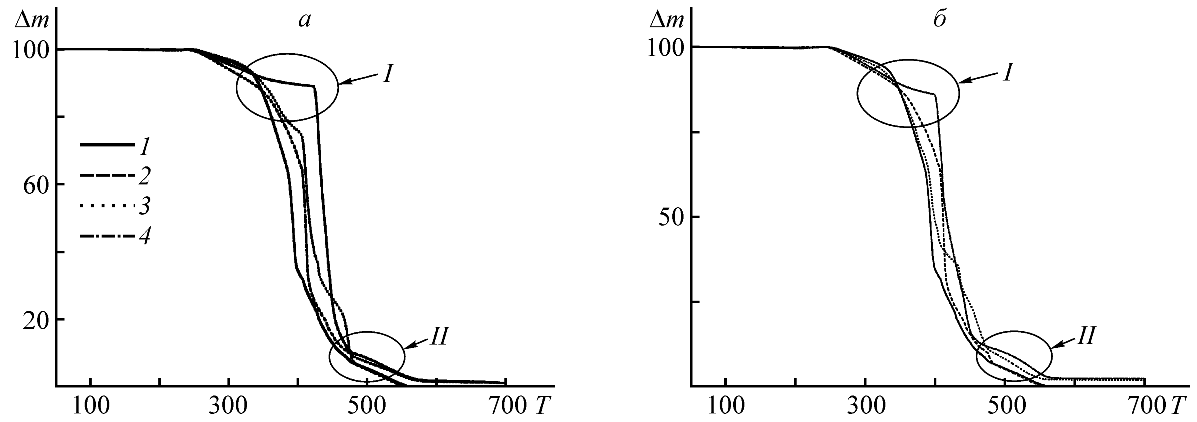


Рис. 5. Кривые ТГ композитов с Р-ММТ (*а*) и Na-ММТ (*б*).
Δm – потеря массы (%), T – температура (°С); то же для рис. 6.
1 – ПЭ, *2* – ПЭ/ПЭМА, *3* – ПЭ/ММТ, *4* – ПЭ/ПЭМА/ММТ.

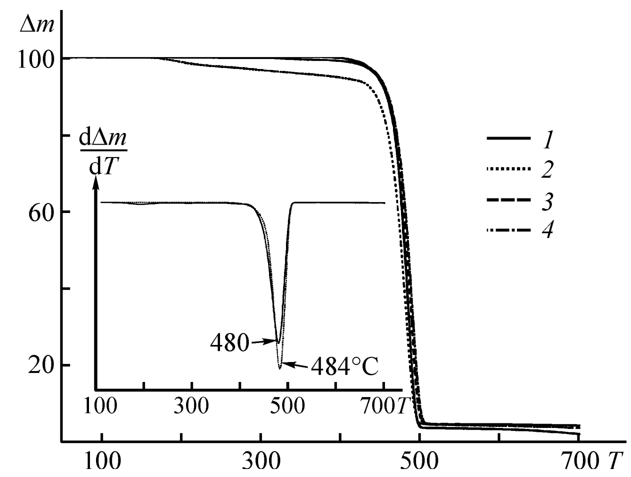


Рис. 6. Кривые ТГПЭ (*1*), ПЭМА (*2*), ПЭ/Р-ММТ (*3*), ПЭ/ПЭМА/Р-ММТ (*4*).
На врезке кривые ДТГ полимеров ПЭ (*1*) и ПЭМА (*2*).

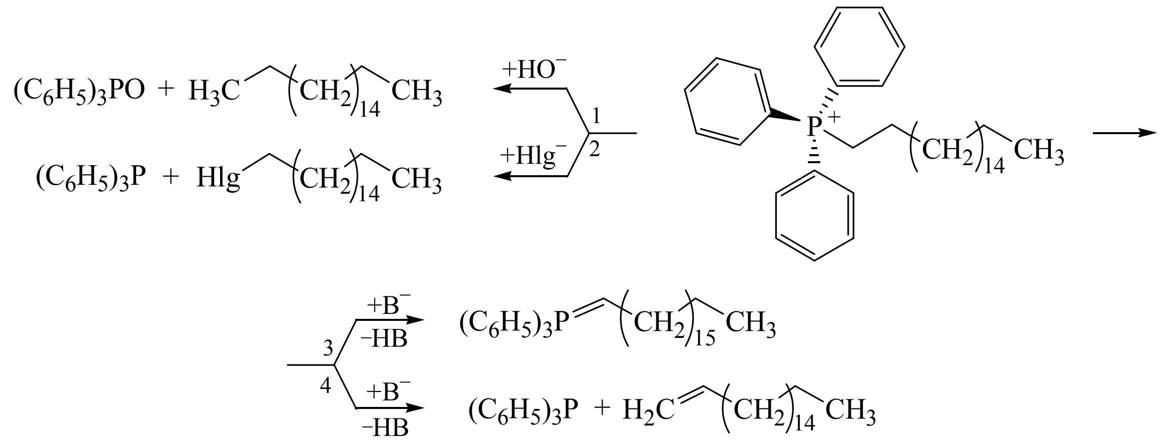
Участок *II*, которого не наблюдается на кривых ТГ композиций, анализированных в инертной атмосфере, показывает область образования кокса, низкое содержание которого характерно для ненаполненного полиэтилена и большее – для нанокомпозита (табл. 4).

Образование кокса при высоких температурах для нанокомпозита с Р-ММТ начинается сравнительно раньше, чем для идентичного состава с Na-ММТ (из сравнительных данных участка *II*). Потеря массы в интервале температур 450–550°С на данном участке связана с медленным окислением кокса (рис. 5, табл. 4).

Как видно из данных табл. 4, разницы в температурах на начальных этапах термоокислительной деструкции ПЭМА и ПЭ/ПЭМА нет, а по сравнению с ненаполненным полиэтиленом деструкция их начинается заметно раньше. Кислород, диффундирующий в расплав полимера, на начальных этапах деструкции инициирует протекание реакций диспропорционирования и образование гидропероксидов, которые в свою очередь, распадаясь при высоких температурах, образуют более подвижные НО-радикалы. При этом увеличение концентрации последних в полимере приводит к увеличению скорости термоокислительной деструкции.

Активная термодеструкция полиэтилена в инертной атмосфере начинается при 463°С и сопровождается образованием исключительно неокисленных низкомолекулярных насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Как видно из кривых ТГ (рис. 6), наночастицы алюмосиликата не проявляют должной активности в данных условиях термодеструкции.

Дополнительное наличие в структуре полимера кислородсодержащих групп (как, например, в ПЭМА) вносит особый вклад в зарождение окислительных процессов. Фосфор в фосфорсодержащем модификаторе в свою очередь приводит к ингибированию радикальных реакций (за счет связывания радикалов $HO^{\cdot}$ и $HOO^{\cdot}$), протекающих в полимере в области высоких температур. Исследования показывают [44], что деструкция фосфониевой соли (ускоряющаяся под действием кислотно-основных центров слоистого алюмосиликата и остаточных анионов самой соли) протекает с образованием фосфинов и фосфитов по схеме



(I)

В отличие от деструкции самой соли фосфониевый катион в модифицированном ММТ разлагается с образованием помимо алканов, алкенов и трифенилфосфина также трифенилфосфиноксида [$(C_6H_5)_3PO$] и н.-алифатических альдегидов. Образование последних связано с присутствием ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в ММТ, катализирующих окислительно-восстановительные реакции. Таким образом, при деструкции модифицированного ММТ протекают преимущественно реакции 1, 2 и 4 [схема (I)]. При этом с ростом температуры в интервале 250–400°C увеличивается как число изомеров, так и число производных ароматических и ненасыщенных алифатических соединений на фоне непрерывного образования $(C_6H_5)_3P$ и $(C_6H_5)_3PO$.

В подтверждение сказанному в табл. 4 приводятся значения коксового числа, полученные после двухминутного пиролиза полимеров и композитов на их основе при температуре 850°C. Относительно высокие значения коксового числа (до 4 и 7 мас%) характерны для нанокомпозита и микрокомпозита с Р-ММТ (образцы № 4 и 5).

Полиэтилен, будучи высокомолекулярным углеводородом, является пожароопасным материалом. Горение его начинается уже при концентрации кислорода 17–18 об% (в воздухе содержание кислорода составляет 20–21 об%) [45], время зажигания не превышает 10 с, а по максимальной скорости выделения тепла при горении (800–2000 $кВт \cdot м^{-2}$) полиэтилен является одним из лидирующих [33, 46] среди большинства полимеров. Наполнение полиэтилена минеральными антипиренами типа $Mg(OH)_2$, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$, содержание которых может достигать 60–80, а иногда и более 100 мас% (причем ниже указанных концентраций кислородный индекс не превышает 20 об%), позволяет повысить КИ материала до 25–27 об% в ущерб остальным его свойствам [47–49]. Использование более эффективных, но в то же время и токсичных, галоидсодержащих антипиренов, например декабромдифенилоксида, хлорированного парафина, или совместное их использование с соединениями сурьмы Sb(III) и Sb(V) в качестве синергистов [50, 51] приводит к риску отравления продуктами их деструкции как в процессе переработки, так и в процессе горения наполненного материала [52].

Монтмориллонит зарекомендовал себя как доступный и недорогой нативный наполнитель и антипирен [53] физического принципа действия. Формируемый в процессе экструзионного смешения определенный тип структуры в нанокомпозите ПЭ/ММТ оказывает определенное влияние на тепловой баланс процесса горения. При этом полимерный материал, обладающий повышенной термостабильностью, сопротивляется возгоранию значительно дольше. Для повышения огнестойкости композитов монтмориллонит был обработан фосфорсодержащим модификатором, концентрация которого в Р-ММТ составляла 29 мас% или 0.8 мас% в композите. Образующиеся в результате термодеструкции соединения фосфора [$(C_6H_5)_3PO$, $(C_6H_5)_3P$] разлагаются в зоне пиролиза с образованием активных частиц типа P_2, PO, PO_2 (в меньшей степени P и HPO) по схеме

$$P^{\cdot} + HOO^{\cdot} \rightarrow PO_2^{\cdot} + H,$$

$$P + HO^{\cdot} \rightarrow PO^{\cdot} + H,$$

$$HO^{\cdot} + PO^{\cdot} \rightarrow HPO^{\cdot} + O^{\cdot},$$

$$HPO^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow H_2 + PO^{\cdot}.$$

Радикалы такого типа играют роль преимущественно в предпламенной зоне [54].

В табл. 4 приведены результаты испытаний составов методом кислородного индекса (КИ) и по параметру скорости распространения пламени ν. Так, показатель КИ микрокомпозитов с Na-ММТ или Р-ММТ сравним с показателем КИ ненаполненного полиэтилена. Однако нанокомпозит вследствие образования интеркалированной и эксфолиированной структур характеризуется замедленным горением (сравнить значения ν образцов № 3 и 7 с № 5). При этом сравнительно высокий показатель КИ (20 об%) характерен для нанокомпозита с Р-ММТ на основе полимер-полимерной смеси. Отметим, что органомонтмориллонит (модификатор в котором более термосабилен по сравнению с аммонийными солями и склонен к ингибированию горения [19, 55]), будучи синергистом в сочетании с безгалоидными антипиренами, позволяет добиться существенного повышения огнестойкости полиэтилена [56–58].

Показатель текучести расплава (ПТР) микрокомпозитов № 4 и 6 не отличается от ПТР ненаполненного полимера. Из-за адгезионных взаимодействий (усиливающихся с увеличением степени эксфолиации вследствие образования высокоразвитой удельной поверхности) между малеиновым ангидридом, привитым к полимеру, и активными центрами слоистого алюмосиликата, а также из-за ориентации частиц в объеме полимера [59] наблюдается снижение ПТР и увеличение вязкости расплава как для базового состава ПЭ/ПЭМА, так и для нанокомпозита с Р-ММТ и микрокомпозита с Na-ММТ (табл. 4, образцы № 3, 5 и 7). Снижение ПТР также обусловлено высокой вязкостью расплава самого ПЭМА, высокое (до 45 мас%) содержание малеинового ангидрида в котором приводит к увеличению числа зацеплений макромолекул в объеме [60]. Переработка таких составов может осуществляться методами прессования или экструзией.

Выводы

1. Формирование нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена с монтмориллонитом наноструктурной морфологии определяется наличием компатибилизатора в композите и модификатора в монтмориллоните.

2. Определенный тип наноструктуры качественным образом влияет на барьерные, упругопрочностные, термические и огнестойкие характеристики полимера.

3. Выявлено, что интеркалированная и эксфолиированная структуры, формируемые слоистым алюмосиликатом в процессе смешения, оказывают различное влияние на сорбционные и термоокислительный процессы. Наночастицы алюмосиликата способствуют образованию кокса и замедлению скорости проникновения тепла и газа в полимер, что приводит к замедлению его горения.

Авторы выражают искреннюю благодарность коллегам из Института химии АН КНР (Пекин) – профессору Я.Миншу (Y.Mingshu) и доктору В.Фену (W.Feng) за оказанное содействие в работе и постоянное внимание.

Список литературы

[1] *Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянц Г.В.* // Успехи химии. 1988. Вып. 2. Т. 57. С. 204–227.

[2] *Okada A., Kawasumi M., Usuki A. et al.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1990. V. 171. P. 45–50.

[3] *Usuki A., Kojima Y., Okada A. et al.* // J. Mater. Res. 1993. V. 8. P. 1174–1179.

[4] *Kojima Y., Usuki A. et al.* // J. Polym. Sci. Part A. 1993. V. 31. P. 1755–1758.

[5] *Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P.* // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 1694–1696.

[6] *Giannelis E.P.* // Adv. Mater. 1996. V. 8. P. 29–35.

[7] *Giannelis E.P.* // Appl. Organomet. Chem. 1998. V. 12. P. 675–680.

[8] *Giannelis E.P., Krishnamoorti R., Manias E.* // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 138. P. 107–147.

[9] *LeBaron P.C., Wang Z., Pinnavaia T.J.* // Appl. Clay Sci. 1999. V. 15. P. 11–29.

[10] *Vaia R.A., Price G., Ruth P.N. et al.* // Appl. Clay Sci. 1999. V. 15. P. 67–92.

[11] *Biswas M.*, *Sinha Ray S.* // Adv. Polym. Sci. 2001. V. 155. P. 167–221.
[12] *Sinha Ray S.*, *Okamoto M.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1539–1641.
[13] *Okamoto M.* // Mater. Sci. Tech. 2006. V. 22. N 7. P. 756–779.
[14] *Fischer H.* // Mater. Sci. Eng. C. 2003. V. 23. P. 763–772.
[15] *Wang Y.*, *Chen F.-B.*, *Wu K.-C.* // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 97. N 4. P. 1667–1680.
[16] *Wang K.H.*, *Choi M.H.*, *Koo Ch.M. et al.* // Polymer. 2001. V. 42. P. 9819–9826.
[17] *Durmus A.*, *Woo M.*, *Kasgoz A. et al.* // Macromol. Nanotech. 2007. V. 43. P. 3737–3749.
[18] *Mehrabzadeh M.*, *Kamal M.R.* // Polym. Eng. Sci. 2004. V. 44. N 6. P. 1152–1161.
[19] *Leszczynska A.*, *Njuguna J.*, *Pielichowski K.*, *Banerjee J.R.* // Thermochim. Acta. 2007. V. 453. P. 75–96.
[20] *Stoeffler K.*, *Lafleur P.G.*, *Denault J.* // Polym. Eng. Sci. 2008. V. 48. N 8. P. 1449–1466.
[21] *Xiao W.*, *Zhan M.*, *Li Z.* // Mater. Des. 2003. V. 24. N 6. P. 455–462.
[22] *Moraru V.N.* // Appl. Clay Sci. 2001. V. 19. P. 11–26.
[23] *Pozsgay A.*, *Frater T.*, *Szazdi L. et al.* // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. P. 27–36.
[24] *Бахов Ф.Н.* Формирование органофильных слоев на Na$^+$-монтмориллоните и влияние их структуры на совместимость полиолефинов с наполнителем в нанокомпозитах: Автореф. канд. дис. М., 2007. 24 с.
[25] *Lyatskaya Y.*, *Balazs A.C.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 6676–6680.
[26] *Balazs A.C.*, *Singh C.*, *Zhulina E.*, *Lyatskaya Y.* // Acc. Chem. Res. 1999. V. 32. P. 651–657.
[27] *Ginzburg V.V.*, *Balazs A.C.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 5681–5688.
[28] *Ginzburg V.V.*, *Singh C.*, *Balazs A.C.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 1089–1099.
[29] *Ginzburg V.V.* // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 2362–2367.
[30] *Morawiec J.*, *Powlak A.*, *Slouf M. et al.* // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. P. 1115–1122.
[31] *Hotta S.*, *Paul D.R.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 7639–7654.
[32] *Zhao C.*, *Qin H.*, *Gong F. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 87. P. 183–189.
[33] *Zhang J.*, *Wilkie Ch.A.* // Polym. Degrad. Stab. 2003. V. 80. P. 163–169.
[34] *Долгов В.В.*, *Ашуров Н.Р.*, *Садыков Ш.Г.*, *Усманова М.М.* // Узбек. хим. журн. 2012. № 2. С. 30–34.
[35] *Долгов В.В.*, *Ашуров Н.Р.*, *Садыков Ш.Г.*, *Усманова М.М.* // Узбек. хим. журн. 2012. № 1. С. 3–6.
[36] *Tolle T.B.*, *Anderson D.P.* // Compos. Sci. Tech. 2002. V. 62. P. 1033–1041.
[37] *Ashurov N.R.*, *Sadykov Sh.G.*, *Dolgov V.V.* // Polym. Sci. Ser. A. 2012. V. 54. N 9. P. 724–729.
[38] *Arunvisut S.*, *Phummanee S.*, *Somwangthanaroj A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. P. 2210–2217.
[39] *Gorrasi G.*, *Tortora M.*, *Vittoria V. et al.* // Polymer. 2003. V. 44. 3679–3685.
[40] *Ковалева Н.Ю.*, *Бревнов П.Н.*, *Гринев В.Г. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2004. Т. 46А. № 6. С. 1–7.
[41] *Рейтлингер С.А.* Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.
[42] *Берштейн В.А.*, *Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
[43] *Новокшонова Л.А.*, *Бревнов П.Н.*, *Гринев В.Г. и др.* // Рос. нанотехнол. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 136–149.
[44] *Xie W., Xie R., Pan W.-P. et al.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 4837–4845.
[45] *Vasile C.*, *Pascu M.* Practical Guide to Polyethylene. Smithers Rapra Press, Shawbury, 2008. 188 p.
[46] *Wang S.*, *Hu Y.*, *Zhongkai Q. et al.* // Mater. Lett. 2003. V. 57. P. 2675–2678.
[47] *Yeh J.T.*, *Yang H.M.*, *Huang S.S.* // Polym. Degrad. Stab. 1995. V. 50. P. 229–234.
[48] *Yeh J.T.*, *Yang M.J.*, *Hsieh S.H.* // Polym. Degrad. Stab. 1998. V. 61. P. 465–472.
[49] *Zhang X.*, *Guo F.*, *Chen J. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 87. P. 411–418.
[50] *Кязимова Т.Г.*, *Бабаев Р.С.*, *Джафаров А.С.*, *Мамедова Э.С.* // Пласт. массы. 1977. № 12. С. 38.
[51] *Meshkova I.N.*, *Petrosyan A.I.*, *Lalayan V.M.*, *Dubnikova I.L.* // Polym. Sci. 2008. Ser. B. V. 50. N 5. P. 111–116.
[52] *Ebert J.*, *Bahadir M.* // Environment Int. 2003. V. 29. P. 711–716.
[53] *Laoutid F.*, *Bonnaud L.*, *Alexandre M. et al.* // Mater. Sci. Eng. R. 2009. V. 63. P. 100–125.
[54] *Hastie J.W.* // Res. Nat. Bur. Stand. A. 1973. V. 77. N 6. P. 733–754.
[55] *Huang G.*, *Li Y.*, *Han L. et al.* // Appl. Clay Sci. 2011. V. 51. P. 360–365.
[56] *Chang Z.-H.*, *Guo F.*, *Chen J.-F. et al.* // Polymer. 2007. V. 48. P. 2892–2900.
[57] *Zhang J.*, *Jiang D.D.*, *Wilkie Ch.A.* // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. P. 298–304.
[58] *Zhang J.*, *Wilkie Ch.A.* // Polym. Adv. Technol. 2005. V. 16. P. 549–553.
[59] *Drozdov A.D., Jensen E.A., Christiansen J. de C.* // Comput. Mat. Sci. 2008. V. 43. P. 1027–1035.
[60] *Gaylord N.G., Mehta R., Mohan D.R., Kumar V.* // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 44. P. 1941–1949.